

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-352832

(43)Date of publication of application : 06.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/12

H01M 8/24

(21)Application number : 2001-152947

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.2001

(72)Inventor : YAMANAKA MITSUGI

SATO NORITOSHI

HARA NAOKI

KUSHIBIKI KEIKO

HATANO MASAHARU

SHIBATA ITARU

FUKUZAWA TATSUHIRO

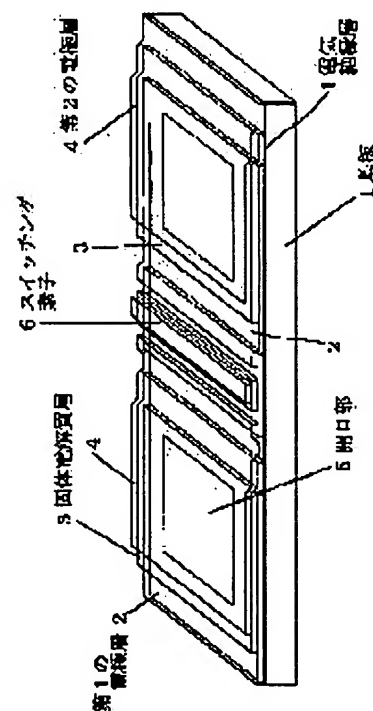
UCHIYAMA MAKOTO

(54) CELL PLATE FOR FUEL CELL, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND FUEL CELL STACK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cell plate for a fuel cell, together with its manufacturing method, coping with a solid-state electrolyte fuel cell which is small and capable of separately supplying different voltage outputs to a plurality of loads, and to provide a fuel cell stack composed of the cell plate as well as a solid-state electrolyte fuel cell using the cell plate and the stack.

SOLUTION: A first electrode layer 2, a solid-state electrolyte layer 3, and a second electrode layer 4 are so laminated as to cover a plurality of opening parts 5 formed on a substrate 1. A plurality of unit cells are formed in the same cell plate, the unit cells are electrically connected together through a switching element 6 manufactured in the cell plate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の電極と固体電解質と第 2 の電極からなる複数組の単セルを基板上に積層してなる固体電解質型燃料電池のセル板であって、前記基板には複数の開口部が形成されており、これら開口部のそれぞれを覆うように第 1 の電極層と固体電解質層と第 2 の電極層がこの順序に積層されて個々の単セルが構成され、該単セル同士が当該セル板内に形成されたスイッチング素子を介して電気的に接続されていることを特徴とする燃料電池用セル板。

【請求項 2】 第 1 の電極と固体電解質と第 2 の電極からなる複数組の単セルを基板上に積層してなる固体電解質型燃料電池のセル板であって、前記基板には複数の開口部が形成されており、該基板の一方の面に前記開口部のそれぞれを覆うように形成された固体電極層と、該固体電解質層の表面上に形成された第 1 の電極層と、基板の他方の面側から形成されて開口部において前記固体電解質層の裏面に直接接触する第 2 の電極から個々の単セルが構成され、該単セル同士が当該セル板内に形成されたスイッチング素子を介して電気的に接続されていることを特徴とする燃料電池用セル板。

【請求項 3】 複数の単セル群を一単位として、一単位の単セル群同士が当該セル板内に形成されたスイッチング素子を介して電気的に接続されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池用セル板。

【請求項 4】 スwitching素子が半導体素子であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の燃料電池用セル板。

【請求項 5】 半導体素子がシリコンカーバイドであることを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池用セル板。

【請求項 6】 基板と第 1 の電極層の間に、電気絶縁層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の燃料電池用セル板。

【請求項 7】 電気絶縁層がシリコン酸化物、シリコン窒化物、燐珪酸ガラス、燐硼珪酸ガラス、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシアからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の材料を含有することを特徴とする請求項 6 記載の燃料電池用セル板。

【請求項 8】 基板がシリコンであることを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池用セル板。

【請求項 9】 第 1 の電極層と固体電解質層と第 2 の電極層を積層した燃料電池用セル板の製造方法であって、以下の工程①～⑧

①：基板に開口部を形成するためのマスク層を基板の一方の面に形成する工程、

②：前記基板の他方の面に電気絶縁層を形成する工程、

③：工程②で形成された電気絶縁層上にスイッチング素子を形成する工程、

④：工程③より後でかつ下記工程⑧より前に実施され、前記基板に開口部を形成する工程、

⑤：工程③より後に実施され、電気絶縁層上に第 1 の電極層をパターン形成する工程、

⑥：工程⑤で形成された第 1 の電極層上に固体電解質層をパターン形成する工程、

⑦：工程⑥で形成された固体電解質層上に第 2 の電極層をパターン形成する工程、

⑧：工程④より後に実施され、前記基板に形成された開口部を覆っている電気絶縁層を除去する工程、を含むことを特徴とする燃料電池用セル板の製造方法。

10 【請求項 10】 第 1 の電極層と固体電解質層と第 2 の電極層を積層した燃料電池用セル板の製造方法であって、以下の工程①～⑧

①：基板に開口部を形成するためのマスク層を基板の一方の面に形成する工程、

②：前記基板の他方の面に電気絶縁層を形成する工程、

③：工程②で形成された電気絶縁層上にスイッチング素子を形成する工程、

④：工程②より後でかつ下記工程⑧より前に実施され、前記基板に開口部を形成する工程、

20 ⑤：工程②形成された電気絶縁層上に固体電解質層をパターン形成する工程、

⑥：工程⑤で形成された固体電解質層上に第 1 の電極層をパターン形成する工程、

⑦：工程⑤より後に実施され、前記基板に形成された開口部を覆っている電気絶縁層を除去する工程、

⑧：工程⑦より後に実施され、前記開口部に第 2 の電極層を形成する工程、を含むことを特徴とする燃料電池用セル板の製造方法。

30 【請求項 11】 請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の燃料電池用セル板を複数枚積層してなることを特徴とする燃料電池スタック。

【請求項 12】 請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の燃料電池用セル板を用いてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 13】 請求項 11 記載の燃料電池スタックを用いてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質を用い、電気化学反応により電気エネルギーを得る固体電解質型燃料電池（SOFC）に係わり、さらに詳しくは電極と固体電解質を積層したセル構造と、このような構造を備えたセル板の製造方法、さらにはこのようなセル板を備えた燃料電池スタックおよび固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

50 【発明が解決しようとする課題】燃料電池は、酸素イオンあるいはプロトンなどのイオン導電性を有する固体電解質を多孔質の空気極と燃料極とで挟んだ構造を有し、空気極側に酸素ガスを含む酸化性ガス、燃料極側に水素

や炭化水素ガスを含む還元性ガスを供給し、これらのガスが固体電解質を介して電気化学的に反応することにより、起電力を生じる電池である。

【0003】しかし、単体の燃料電池(単セル)で得られる起電力は、1.12V程度と小さく、しかも出力電流の増加に伴って低下するため、家庭用電源や自動車用電源として用いるには、複数の単セルを直列に接続して、電圧を高くしなければならない。

【0004】このような燃料電池のひとつである固体電解質型燃料電池(以下、SOFCと略称する)の単セルを大別すると、円筒の周囲に電極と固体電解質が被覆されている構造の円筒型と、固体電解質や電極が平板状に形成されている構造を備えた平板型の二種類がある。

【0005】円筒型の単セルを組み合わせた円筒型SOFCは、単セルの発電部の面積(固体電解質の面積)を大きくするのが難しく、また単セルを接続した際の単位体積当たりの発電密度が低いと、これを如何に向上させるかが基本的な課題となっている。これに対して、平板型の単セル(単電池板)を組み合わせた平板型SOFCは、電池の単位体積当たりの発電密度を高くするうえで有利な構造であり、移動体の電源に適したSOFCと言える。従来の平板型SOFCでは、単電池板が、第1の電極と固体電解質と第2の電極が積層された一枚の板構造をしているため、この単電池板を複数枚積層して作成したスタックでは、異なる出力電圧での出力を同時に得ることはできない。

【0006】一方、燃料電池の出力性能を向上させるために、固体電解質の厚さを1~2μmと薄くして、固体電解質の電気抵抗の低減を図り、図9に示すような一枚の基板50に、第1の電極層51と、固体電解質層52と、第2の電極層53を積層し、基板50に開口部54を形成することにより複数の単セルを形成して単電池板(セル板)とし、このような単電池板を積層することによって燃料電池を構成することが提案されている(特開平8-64216号公報)。

【0007】しかしながら、この場合でも、単電池板を複数枚積層して作製したスタックでは、異なる出力電圧での出力を同時に得ることはできない。すなわち、自動車用電源としては、例えば、300V程度の主動力電源と、50V程度以下の補助電源とが必要であり、一つの燃料電池スタックから独立に出力が得られないため、2種類以上の異なる型の燃料電池が必要になるという問題点があった。

【0008】また、上記のような構造の単電池板を用いた場合、単電池板内の一つの燃料電池セル(単セル)が破壊した場合、そのセルを除外して発電を継続することができないため、破壊したセルを有する単電池板を交換するか、あるいは、燃料電池スタックそのものを交換しなければならない、セル破壊時の応急対応ができないという問題点があり、1基の燃料電池スタックを用いて、出

力電圧の異なる出力を独立して、同時に得ることができ、さらにセル破壊時の応急対応ができるようにすることが上記した従来の燃料電池用セル板における課題となっていた。

【0009】

【発明の目的】本発明は、従来の固体電解質型燃料電池のセル構造における上記課題に鑑みてなされたものであって、小型でしかも複数の負荷に対して独立に出力を供給することができる固体電解質型燃料電池に対応可能な燃料電池用セル板とその製造方法、およびこのようなセル板からなる燃料電池スタック、さらにはこのようなセル板やスタックを用いた固体電解質型燃料電池を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる第1の燃料電池用セル板は、第1の電極と固体電解質と第2の電極からなる複数組の単セルを基板上に積層してなる固体電解質型燃料電池のセル板であって、前記基板には複数の開口部が形成されており、これら開口部のそれぞれを覆うように第1の電極層と固体電解質層と第2の電極層がこの順序に積層されて個々の単セルが構成され、該単セル同士が当該セル板内に形成されたスイッチング素子を介して電氣的に接続されている構成としており、本発明に係わる第2の燃料電池用セル板は、第1の電極と固体電解質と第2の電極からなる複数組の単セルを基板上に積層してなる固体電解質型燃料電池のセル板であって、前記基板には複数の開口部が形成されており、該基板の一方の面に前記開口部のそれぞれを覆うように形成された固体電極層と、該固体電解質層の表面上に形成された第1の電極層と、基板の他方の面側から形成されて開口部において前記固体電解質層の裏面に直接接する第2の電極から個々の単セルが構成され、該単セル同士が当該セル板内に形成されたスイッチング素子を介して電氣的に接続されている構成としており、燃料電池用セル板におけるこのような構成を前述した従来の課題を解決するための手段としたことを特徴としている。

【0011】本発明に係わる燃料電池用セル板実施の好適な形態としては、複数の単セル群を一単位として、一単位の単セル群同士が当該セル板内に形成されたスイッチング素子を介して電氣的に接続されている構成とし、他の好適な形態としては、スイッチング素子が半導体素子である構成とし、当該半導体素子がシリコンカーバイドである構成としたことを特徴とし、さらに他の好適な形態としては、基板と第1の電極層との間に電気絶縁層が形成されている構成とし、当該電気絶縁層がシリコン酸化物、シリコン窒化物、燐珪酸ガラス(PSG)、燐硼珪酸ガラス(BPSG)、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシアからなる群から選ばれた少なくとも1種の材料を含有する構成とし、さらに当該燃料電池用セル板の別の好適な形態としては、上記基板がシリコンである

構成としたことを特徴としている。

【0012】本発明に係わる燃料電池用セル板の第1の製造方法は、上記した第1の燃料電池用セル板、およびこれに従属するセル板の製造に好適なものであって、以下の工程、すなわち

- ①：基板に開口部を形成するためのマスク層を基板の一方の面に形成する工程、
- ②：前記基板の他方の面に電気絶縁層を形成する工程、
- ③：工程②で形成された電気絶縁層上にスイッチング素子を形成する工程、
- ④：工程③より後でかつ下記工程⑤より前に実施され、前記基板に開口部を形成する工程、
- ⑤：工程③より後に実施され、電気絶縁層上に第1の電極層をパターン形成する工程、
- ⑥：工程⑤で形成された第1の電極層上に固体電解質層をパターン形成する工程、
- ⑦：工程⑥で形成された固体電解質層上に第2の電極層をパターン形成する工程、
- ⑧：工程④より後に実施され、前記基板に形成された開口部を覆っている電気絶縁層を除去する工程、を含む構成としたことを特徴としている。

【0013】本発明に係わる燃料電池用セル板の第2の製造方法は、上記した第2の燃料電池用セル板、およびこれに従属するセル板の製造に好適なものであって、以下の工程、すなわち

- ①：基板に開口部を形成するためのマスク層を基板の一方の面に形成する工程、
- ②：前記基板の他方の面に電気絶縁層を形成する工程、
- ③：工程②で形成された電気絶縁層上にスイッチング素子を形成する工程、
- ④：工程②より後でかつ下記工程⑤より前に実施され、前記基板に開口部を形成する工程、
- ⑤：工程②で形成された電気絶縁層上に固体電解質層をパターン形成する工程、
- ⑥：工程⑤で形成された固体電解質層上に第1の電極層をパターン形成する工程、⑦：工程⑤より後に実施され、前記基板に形成された開口部を覆っている電気絶縁層を除去する工程、
- ⑧：工程⑦より後に実施され、前記開口部に第2の電極層を形成する工程、を含む構成としたことを特徴としている。

【0014】本発明に係わる燃料電池スタックは、本発明に係わる上記燃料電池用セル板を複数枚積層してなる構成とし、本発明に係わる固体電解質型燃料電池は、本発明に係わる上記燃料電池用セル板または燃料電池スタックを用いてなる構成としたことを特徴とし、固体電解質型燃料電池におけるこのような構成を前述した従来の課題を解決するための手段としている。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に係わる燃料電池用セル板

は、基板に形成された複数の開口部に単セルが形成されていることに特徴があり、開口部を覆うように第1の電極層と、発電機能を発現するのに必要な電解質層と、第2の電極層が積層されてそれぞれの単セルが構成され、これら単セルがセル板内に作製されたスイッチング素子を介して電氣的に接続されている。したがって、スイッチング素子の切り換えによって、出力電圧の異なる出力が独立して同時に得られることになる、また、一部のセルが破壊したとしても、そのセルを回避して運転することによって、セル板や電池スタックを交換することなく発電が継続されることになる。なお、固体電解質は、基板に形成された開口部のそれぞれ1個ごとに、あるいは複数の開口部にまたがって形成することができ、1枚のセル板において、用途に応じた出力電圧を備えた燃料電池用セル板が得られることになる。

【0016】本発明に係わる燃料電池用セル板に用いる基板としては、平滑性に優れ、開口部形成工程における加工性に優れたものを使用することが好ましく、例えば、シリコンウェハ、多結晶Si基板、MgO基板、アルミナ基板、石英基板、耐熱性ガラス基板、窒化アルミニウム基板などを使用することができる。

【0017】基板としてシリコン（シリコンウェハ）を使用した場合、シリコンは、高純度で高抵抗なものにおいても、300℃を越えると電氣的に導体となるため、第1の電極層と固体電解質層と第2の電極層、およびスイッチング素子を形成する前に、当該基板上にシリコン酸化物、シリコン窒化物、燐珪酸ガラス（PSG）、燐硼珪酸ガラス（BPSG）、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシアからなる群から選ばれた少なくとも1種の材料を含有する電気絶縁層を形成する。この電気絶縁層は、スイッチング素子を介して電氣的に接続された各単セルが基板を介して電氣的に接続されることを防ぐと共に、基板であるシリコンウェハと固体電解質層との応力緩和層としても機能する。

【0018】また、基板としては、ニッケル、ステンレススチール等の金属材料を用いることもでき、この場合にも、上述と同様の材料からなる電気絶縁層を当該基板と第1の電極層の間に形成する。この電気絶縁層も同様に、各単セルが基板を介して電氣的に接続されることを防ぐと共に、基板である金属材料板と固体電解質層との応力緩和層として機能する。

【0019】なお、基板として石英、耐熱性ガラス、アルミナ、窒化アルミニウム等の電気絶縁材料を用いることも可能であり、この場合には、第1の電極層と固体電解質層と第2の電極層、およびスイッチング素子を基板上に直接形成することができるが、この場合にも上記同様の材料からなる電気絶縁層を基板上に形成して応力緩和層とすることも可能である。

【0020】第1の電極層は燃料極と空気極のどちらか一方とすることができ、第2の電極層は他方の電極とす

ることができる。燃料極材料としては、例えば公知のニッケル、ニッケルサーメット、白金などを使用することができるが、これらのみに限定されるものではない。また、空気極材料としては、例えば、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物、銀などを使用することができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0021】固体電解質としては、公知の $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ などを固溶した安定化ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )や、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaGaO}_3$ などを主成分とする材料を使用することができるが、必ずしもこれらのみに限定されるものではない。

【0022】本発明に係わる燃料電池用セル板に用いるスイッチング素子としては、例えば600℃以上の高温においてもトランジスタ動作が確認されている公知のシリコンカーバイドを用いた電界効果型トランジスタを使用することができる。燃料電池の動作温度が低い場合にはシリコン等の半導体材料を使用することもでき、限定されるものではない。

【0023】本発明に係わる燃料電池用セル板の第1の製造方法は、①マスク層形成工程、②絶縁層形成工程、③スイッチング素子形成工程、④開口部形成工程、⑤第1電極層形成工程、⑥固体電解質層形成工程、⑦第2電極層形成工程、⑧電気絶縁層除去工程からなり、半導体の量産技術を利用して、基板状にマスク層と絶縁層を形成した上で、固体電解質層や電極層を成膜したり、エッチングによって開口部を形成したりするようにしているので、上記構造を備えた燃料電池用セル板の精度および生産性が大幅に向上することになる。

【0024】上記工程において、基板の一方の面にマスク層を形成する工程①と他方の面に絶縁層を形成する工程②は、どちらを先に実施してもよく、マスク層と電気絶縁層を同一の材料を用いて同時に形成することも可能である。本発明の製造方法は、電気絶縁膜上に、スイッチング素子を作製し、第1の電極層、固体電解質層、第2の電極層をパターン形成するところに特徴があり、基板を加工する工程④は、第1の電極層を形成する工程⑤、固体電解質層を形成する工程⑥および第2の電極層を形成する工程⑦の前でも後でも限定されるものではない。また、固体電解質層を形成する工程⑥および第2の電極層を形成する工程⑦は、第1の電極層下層の電気絶縁層を基板裏面より除去する工程⑧の前でも後でもよい。

【0025】本発明に係わる上記製造方法において、マスク層および電気絶縁層は、熱酸化法により形成し、フォトリソグラフィ法によって所望のパターンに形成することができる。また、化学気相成長(CVD)法、ゾルゲル法、塗布法等によって、所望のパターンを形成することも可能である。基板の加工は、シリコンウェハを用

いた場合には、水酸化カリウムを主成分とする溶液やヒドラジンを主成分とする溶液を用いた公知の湿式エッチングによって所望のパターンに開口部を形成することができる。あるいは、ドライエッチング法や、レーザー加工法も用いることも可能である。

【0026】固体電解質層を形成する方法としては、マスクを用いた蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等により所望のパターンで形成することができる。また、第1の電極層、第2の電極層も、マスクを用いた蒸着法、スパッタ法、溶射法、塗布法、スプレー法により所望のパターンで形成することができる。

【0027】スイッチング素子を形成する方法としては、化学気相成長法、蒸着法等により、シリコンカーバイド膜を作成し、フォトリソグラフィ法により所望のパターンを形成する。そして、シリコンカーバイド膜を熱酸化することにより、電気絶縁膜を作成し、フォトリソグラフィ法により所望のパターンを形成する。次に、電気絶縁膜上にゲート電極としてNiなどの金属材料を蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等により形成し、フォトリソグラフィ法により所望のパターンで形成することができる。これにより、金属-酸化物-半導体(以下、MOS)の電界効果型トランジスタ(以下、FET)のスイッチング素子が作製できる。所望のパターン形成は、フォトリソグラフィ法に限定されるものではなく、マスクを用いた蒸着法等の成膜技術も適用することができる。また、FETは、MOSFETに限られるものではなく、シリコンカーバイドのpn接合を利用したJFET、シリコンカーバイドと金属の接合を利用したMESFETを使用することもできる。

【0028】本発明に係わる燃料電池用セル板の第2の製造方法は、①マスク層形成工程、②絶縁層形成工程、③スイッチング素子形成工程、④開口部形成工程、⑤固体電解質層形成工程、⑥第1電極層形成工程、⑦電気絶縁層除去工程、⑧第2電極層形成工程からなり、上記第1の製造方法と同様に、上記構造を備えた燃料電池用セル板の精度および生産性が大幅に向上させることができる。

【0029】上記工程において、基板の一方の面にマスク層を形成する工程①と他方の面に絶縁層を形成する工程②は、どちらを先に形成してもよく、マスク層と電気絶縁層を同一の材料を用いて同時に形成してもよい。本発明の製造方法は、電気絶縁膜上に、スイッチング素子を作製し、固体電解質層、第1の電極層をパターン形成するところに特徴があり、基板を加工する工程④は、固体電解質層を形成する工程⑤および第1の電極層を形成する工程⑥の前でも後でも限定されるものではない。また、第1の電極層を形成する工程⑥と固体電解質層下層の電気絶縁層を基板裏面より除去する工程⑦とはどちらを先に行なってもよい。

【0030】



【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0031】（実施例1）図1は、この実施例に係わる燃料電池用セル板の完成した状態を示すものであって、これは、100mm角のSi基板1に2mm角程度の開口部5を持つ単セルが10個×10個形成されたうちの、隣接する2個のセルを示したものである。

【0032】電気絶縁層1aが形成された基板1には、開口部5が形成されており、開口部を覆うように第1の電極層2、固体電解質層3、第2の電極層4が形成され、隣接するセルの第1の電極層2と第2の電極層4がスイッチング素子6を介して電氣的に接続されている。

【0033】図2は、上記燃料電池用セル板の製造過程を順次示すものであり、まず、Si基板1の両面に電気絶縁層1a、例えばシリコン窒化膜を減圧CVD法によって200nm厚程度に形成する。次に、図2（A）に示すように、シリコン窒化膜からなる電気絶縁層1a上に、CVD法により、ホウ素を添加したp型シリコンカーバイド膜を3000nm厚程度、連続して不純物を添加しない、あるいは窒素を添加したn型シリコンカーバイド膜を1000～2000nm厚に形成し、所望の領域をフォトリソグラフィ法、およびCF<sub>4</sub>ガスを用いたケミカルドライエッチングにより除去し、シリコンカーバイド膜6a（半導体）のパターン形成を行なう。

【0034】次に、図2（B）に示すように、熱酸化法により、シリコンカーバイド膜6aを酸化し、50nm厚程度のシリコン酸化膜6b（絶縁膜）を形成し、所望の領域をフォトリソグラフィ法、およびCF<sub>4</sub>ガスを用いたケミカルドライエッチングによりパターン形成を行なう。そして図2（C）に示すように、蒸着マスクを用いた電子ビーム蒸着法により、Niなどのゲート電極6cを500nm厚程度形成してスイッチング素子6を作製する。

【0035】さらに、図2（D）に示すように、このSi基板1の裏面側におけるシリコン窒化膜1aの所望の領域をフォトリソグラフィ法、およびCF<sub>4</sub>ガスを用いたケミカルドライエッチングにより除去し、シリコンエッチング口を形成する。次いで、シリコンエッチング液、例えば、ヒドラジンを用いて80℃程度の温度でエッチングを行ない、Si基板1の表面に開口部5を形成するとともに、シリコン窒化膜1aのダイアフラムを形成する。

【0036】次に、図2（E）に示すように、例えば蒸着マスクを用いて、電子ビーム蒸着法によりNi等からなる第1の電極層（燃料極）2a、2bを500nm厚程度に形成して、シリコン窒化膜1aからなるダイアフラムを覆い、図中右側の電極層2bの端部がスイッチング素子6のシリコンカーバイド6aの接続部に重なるように形成したのち、図2（F）に示すように、イッ

トリア安定化ジルコニア（YSZ）などの固体電解質層3a、3bを高周波スパッタ法により蒸着マスクを用いて、第1の電極層2a、2bの一部、すなわち図中左側端部が露出するように形成する。

【0037】そして、図2（G）に示すように、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>からなる第2の電極層（空気極）4a、4bを高周波スパッタ法により蒸着マスクを用いて、固体電解質層3a、3bを覆い、図中左側電極層4aの端部がスイッチング素子6のシリコンカーバイド6aの接続部に重なるように形成する。そして、再度、CF<sub>4</sub>ガスを用いたケミカルドライエッチングによりSi基板1の裏面よりエッチングを行ない、第1の電極層2a、2bの裏面にあるシリコン窒化膜ダイアフラムを除去し、第1の電極層2a、2bを表出させる。このとき、第1の電極層2a、2b、および第2の電極層4a、4bとスイッチング素子6のシリコンカーバイド6aとの接続部には、シリコンカーバイドとの接触抵抗の低い公知のTiなどの金属層をその間に形成することもでき、これによって燃料電池の内部抵抗が低下し、出力ロスの低減に有効である。

【0038】以上の工程を経て形成された単セルを備えた燃料電池用セル板Aを燃料電池スタックとして積層するため、セパレーター7を別途用意した。このセパレーター7は、100mm角のSi基板の両面にダイシングソーを用いてガス流路7aが加工形成されたものである。そして、上下段に端板8を配設すると共に、セル板Aの両面に上記セパレーター7を公知の方法でシール9を介して積層することによって、図3に示すように、3枚のセル板Aとその間に積層された3枚のセパレーター7からなる燃料電池スタックを形成した。

【0039】次に、前記燃料電池スタックを組み込んで固体電解質型燃料電池とし、当該燃料電池を電気炉中に設置した。セル板Aの上面に形成されたセパレーター流路7aに空気を、セル板Aの下面に積層したセパレーター7の流路7aには水素ガスを流し、電気炉温度600℃として発電特性を評価した。その結果、スイッチング素子を順次ON-OFFすることによって、隣接する燃料電池セル（単セル）が接続され、開放電圧が変化することが確認された。また、OFFしたスイッチング素子を境として、各単セルが独立に、かつ異なる電圧で出力することが確認できた。

【0040】以上のように、各燃料電池セルが、同一単電池板内で、スイッチング素子を介して電氣的に接続された構成としたことにより、1台の燃料電池スタックを用いて、出力電圧の異なる出力を同時に得ることが確認された。

【0041】（実施例2）実施例1と同様の基板1を用いて、実施例1における燃料極（第1の電極層2）と空気極（第2の電極層4）を入れ替えてセル板Bを作製した、すなわち、シリコン窒化膜からなるダイアフラムの



形成までは実施例 1 と同様に行なう。次に、第 1 の電極層として  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  からなる空気極 4 を高周波スパッタ法により蒸着マスクを用いて、500 nm 厚程度に形成してダイアフラムを覆い、スイッチング素子 6 のシリコンカーバイド 6 a との接続部が重なるように形成し、YSZ からなる固体電解質層 3 を高周波スパッタ法により蒸着マスクを用いて、第 1 の電極層の一部が露出するように形成し、さらに、第 2 の電極層として Ni からなる燃料極 2 を電子ビーム蒸着法により蒸着マスクを用いて電解質層 3 を覆い、スイッチング素子 6 のシリコンカーバイド 6 a との接続部が重なるように形成する。そして、再度  $\text{CF}_4$  ガスを用いたケミカルドライエッチングにより Si 基板 1 の裏面側からエッチングを行ない、第 1 の電極層（空気極 4）の裏面にあるシリコン窒化膜ダイアフラムを除去し、空気極 4 を表出させて、実施例 1 における第 1 の電極層 2 と第 2 の電極層 3 の材質を入れ替えたセル板を作製した。

【0042】そして、以上のように形成した単セルを備えたセル板 B と、実施例 1 で作製したセル板 A を用いて、燃料電池スタックとして積層する。図 4 に示すように、公知の方法で、セル板 A とセル板 B とを交互に積層して作製した燃料電池スタックは、実施例 1 で作製した燃料電池スタックと同等の効果が確認された。さらに、この実施例に係わる燃料電池スタックは、実施例 1 のものに比較して、セパレーター 7 が不要となり、同程度の出力を得る場合には、コンパクト化が可能となる。

【0043】（実施例 3）図 5 は、この第 3 の実施例に係わる燃料電池用セル板の完成した状態を示すものであって、100 mm 角の Si 基板 1 に、2 mm 角程度の開口部 5 を持つセルが 10 個×10 個形成されており、このうちの 2 個×2 個のセル群を一単位として、隣接する 2 個のセル群を示したものである。電気絶縁層 1 a が形成された基板 1 には、開口部 5 が形成されており、一セル群の 4 個の開口部を覆うように第 1 の電極層 2（2 a, 2 b）、固体電解質層 3（3 a, 3 b）、第 2 の電極層 4（4 a, 4 b）が形成され、隣接するセル群同士がスイッチング素子 6 を介して電気的に直列に接続されるように、第 1 のセル群の第 2 電極層 4 a とこれに隣接する第 2 のセル群の第 1 電極層 2 b がスイッチング素子 6 のシリコンカーバイド 6 a 上に、実施例 1 と同様に重

ねられることによって接続されている。

【0044】この実施例に係わるセル板は、実施例 1 と同様のプロセスを経て作製され、別途用意したセパレーター 6 とを積層して燃料電池スタックとし、実施例 1 と同様の方法により出力電圧を測定したところ、実施例 1 と同様の効果が確認された。

【0045】（実施例 4）図 6 は、この実施例に係わる燃料電池用セル板の完成した状態を示すものであって、これは、100 mm 角の Si 基板 1 に 2 mm 角程度の開口部 5 を持つ単セルが 10 個×10 個形成されたうち

の、隣接する 2 個のセルを示したものである。電気絶縁層 1 a が形成された基板 1 には、開口部 5 が形成されており、基板 1 の図中上面側には、開口部を覆うように固体電解質層 3 および第 1 の電極層 2 がこの順序に形成され、基板 1 の図中裏面側には、第 2 の電極層 4 が形成され、開口部 5 において固体電解質層 3 に直接接触するようになっており、隣接するセルの第 1 の電極層 2 同士がスイッチング素子 6 を介して電気的に接続されている。

【0046】図 7 は、上記燃料電池用セル板の製造過程を順次示すものであって、まず実施例 1 と同様に、Si 基板 1 の両面に電気絶縁層 1 a、例えばシリコン窒化膜を減圧 CVD 法によって 200 nm 厚程度に形成する。そして、図 7（A）～（C）に示すように、上記実施例と同様の手順によって、シリコン窒化膜からなる電気絶縁層 1 a 上に、スイッチング素子 6 を作製したのち、図 7（D）に示すように、同様の手法によって、Si 基板 1 の表面に開口部 5 を形成するとともに、シリコン窒化膜 1 a のダイアフラムを形成する。

【0047】次に、図 7（E）に示すように、YSZ などの固体電解質層 3 a, 3 b を高周波スパッタ法により蒸着マスクを用いて、ダイアフラムを覆うように形成したのち、図 7（F）に示すように、蒸着マスクを用いて、Ni などの第 1 の電極層（燃料極）2 a, 2 b を電子ビーム蒸着法で 500 nm 厚程度に形成して固体電解質層 3 a, 3 b を覆い、スイッチング素子 6 のシリコンカーバイド 6 a との接続部が重なるように形成する。

【0048】そして、Si 基板 1 の裏面側から、 $\text{CF}_4$  ガスを用いたケミカルドライエッチングによって再度エッチングを行ない、固体電解質層 3 a, 3 b の裏面に形成されたシリコン窒化膜ダイアフラムを除去して、固体電解質層 3 a, 3 b を表出させたのち、図 7（G）に示すように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  からなる第 2 の電極層（空気極）4 を高周波スパッタ法により蒸着マスクを用いて、開口部 5 の電解質膜 3 a, 3 b の裏面に直接接触するように形成する。このとき、第 1 の電極層 2 a, 2 b とスイッチング素子 6 のシリコンカーバイド 6 a との接続部には、シリコンカーバイドとの接触抵抗の低い公知の Ti などの金属層をその間に形成することができ、これによって燃料電池の内部抵抗を低下させることができ、出力ロスの低減に効果的である。

【0049】以上のように形成された単セルを備えた燃料電池用セル板 C をセパレーター 7 と共に公知の方法で積層することにより、図 8 に示すような燃料電池スタックを形成し、実施例 1 と同様な評価をしたところ、実施例 1 と同様の効果が確認された。

【0050】

【発明の効果】本発明に係わる燃料電池用セル板は、基板に形成された複数の開口部を覆うように第 1 の電極層と固体電解質層と第 2 の電極層が積層されて単セルが構成され、これら単セルがセル板内のスイッチング素子を

介して電氣的に接続された構造のものであるから、異なる出力電圧での出力を独立して、同時に得ることができると共に、各燃料電池セル（単セル）を独立に運転することができることから、一部のセルが破壊したとしてもそのセルを回避して運転するという応急対応が可能になるという極めて優れた効果をもたらすものである。

【0051】本発明に係わる燃料電池用セル板の製造方法は、①マスク層形成工程、②絶縁層形成工程、③スイッチング素子形成工程、④開口部形成工程、⑤第1電極層形成工程、⑥固体電解質層形成工程、⑦第2電極層形成工程、⑧電気絶縁層除去工程からなるもの、あるいは①マスク層形成工程、②絶縁層形成工程、③スイッチング素子形成工程、④開口部形成工程、⑤固体電解質層形成工程、⑥第1電極層形成工程、⑦電気絶縁層除去工程、⑧第2電極層形成工程からなるものであって、パターン成膜やエッチングなどといった半導体の量産技術を利用したものであるから、上記構造の燃料電池用セル板を高い生産性のもとに高精度に製造することができるという極めて優れた効果をもたらされる。

【0052】本発明に係わる燃料電池スタックは、上記構成の燃料電池用セル板を複数積層したものであり、セル板の積層方向に対して、同等な位置のスイッチング素子を連動して作動（ON-OFF）させることにより、1台の燃料電池を複数の燃料電池として独立に作動させることができ、本発明に係わる固体電解質型燃料電池は、上記燃料電池用セル板あるいは燃料電池スタックを使用したものであるから、2種類以上の異なる型の燃料電池を用意することなく、複数の負荷に対して異なる出力電圧をそれぞれ独立に供給することができると共に、単セルが部分的に破壊された場合にも、故障したセルを

回避して運転することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係わる燃料電池用セル板の外観を示す斜視図である。

【図2】（A）ないし（G）は図1に示した燃料電池用セル板の製造工程を順次説明する斜視図である。

【図3】図1に示した燃料電池用セル板からなる燃料電池スタックの構造を示す断面図である。

【図4】本発明の第2の実施例に係わる燃料電池スタックの構造を示す断面図である。

【図5】本発明の第3の実施例に係わる燃料電池用セル板の外観を示す斜視図である。

【図6】本発明の第4の実施例に係わる燃料電池用セル板の外観を示す斜視図である。

【図7】（A）ないし（G）は図6に示した燃料電池用セル板の製造工程を順次説明する斜視図である。

【図8】図6に示した燃料電池用セル板からなる燃料電池スタックの構造を示す断面図である。

【図9】従来の燃料電池用セル板の外観を示す斜視図である。

【符号の説明】

A, B, C 燃料電池用セル板

1 基板

1a 電気絶縁層

2 (2a, 2b) 第1の電極層（燃料極）

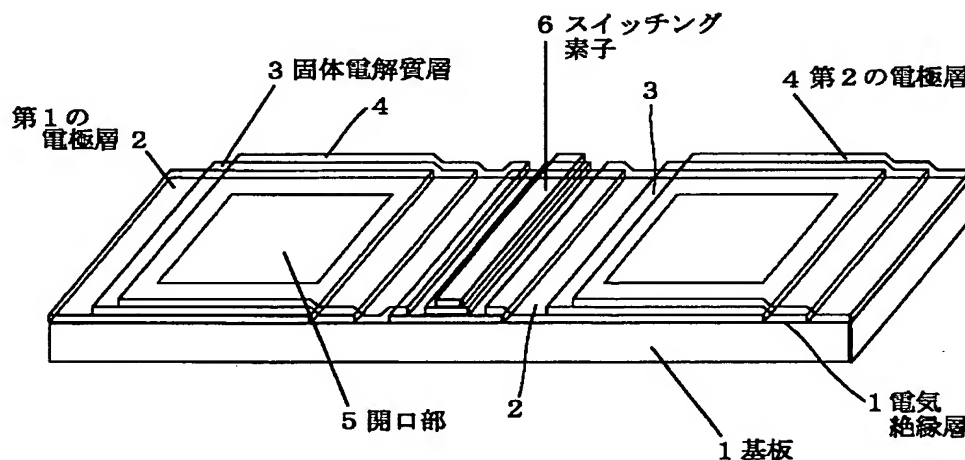
3 (3a, 3b) 固体電解質層

4 (4a, 4b) 第2の電極層（空気極）

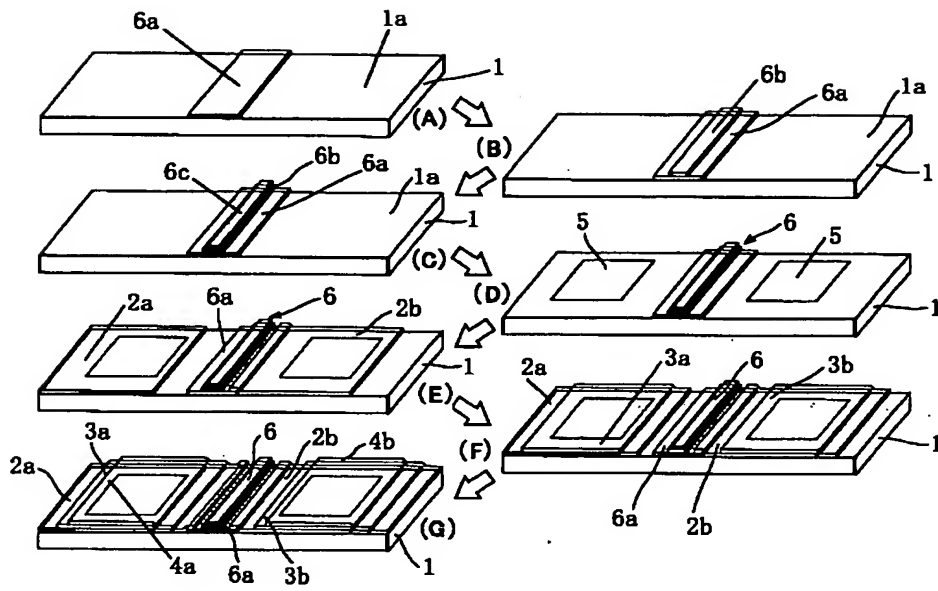
5 開口部

6 (6a, 6b, 6c) スwitching素子

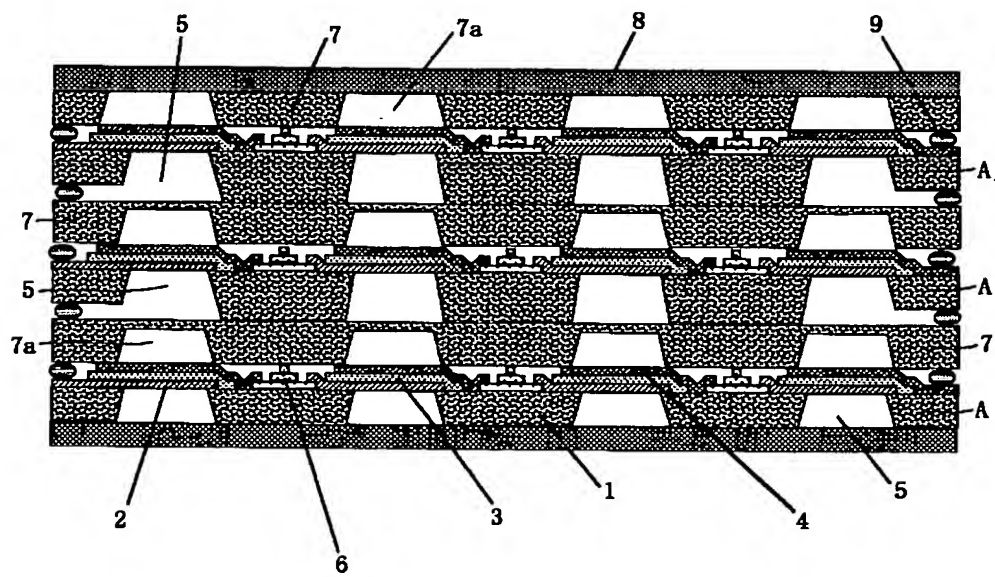
【図1】



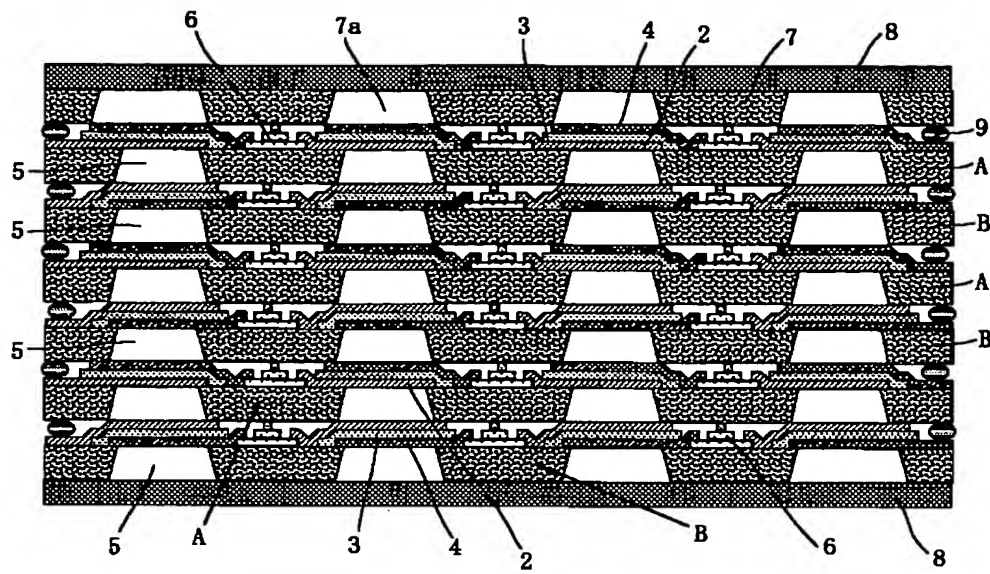
【図 2】



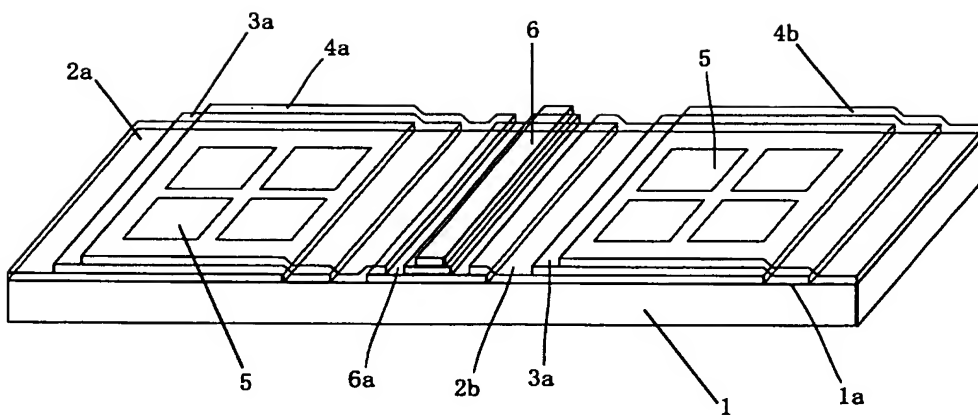
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

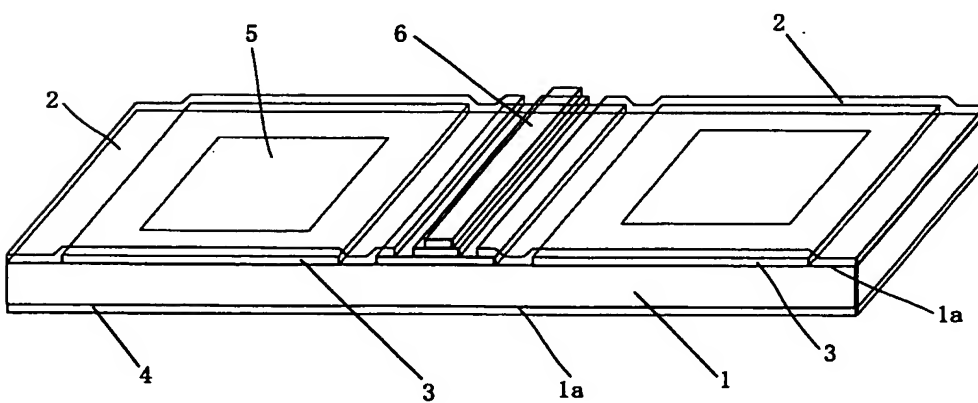
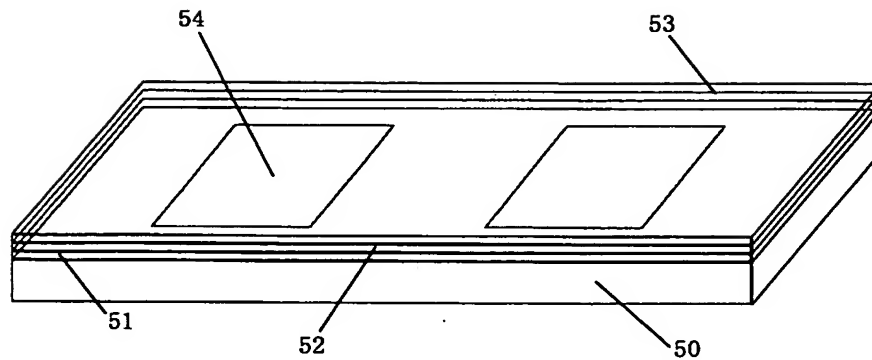


Figure 1 consists of seven perspective views, labeled (A) through (G), showing the sequential steps of a manufacturing process for a multi-layered electronic component. The views are arranged in two columns, with arrows indicating the progression from (A) to (G).

- (A)** Shows a base substrate (1) with a central rectangular region (6a) defined.
- (B)** Shows the addition of a second layer (6b) on top of the central region (6a).
- (C)** Shows the addition of a third layer (6c) on top of the previous layers.
- (D)** Shows the addition of a fourth layer (5) on the outer regions of the substrate (1).
- (E)** Shows the addition of a fifth layer (3a, 3b) on the outer regions of the substrate (1).
- (F)** Shows the addition of a sixth layer (2a, 2b) on the outer regions of the substrate (1).
- (G)** Shows the final assembly (4) with all layers (1, 2, 3, 4, 5, 6) and the central conductive structure (6a, 6b, 6c) fully formed.

【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 M 8/24

H 0 1 M 8/24

E

(72) 発明者 原 直樹  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 福沢 達弘  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 榎引 圭子  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 内山 誠  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 秦野 正治  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

F ターム (参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB07 BB11  
BB16 BB17 CC06 EE02 EE11  
EE12 EE13

(72) 発明者 柴田 格  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

5H026 AA06 BB04 CC03 EE02 EE11  
EE12 EE13 EE14  
5H027 AA06